PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-085767

(43) Date of publication of application: 06.04.1993

(51)Int.CI.

C03C 3/078 C03C 13/02 // C04B 14/42

CO4B 14/42

(21)Application number: 04-032386

(71)Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

19.02.1992

(72)Inventor: KAWAMOTO TORU

KOKUBO TADASHI

(30)Priority

Priority number: 03 47547

Priority date: 19.02.1991

Priority country: JP

(54) CHEMICALLY DURABLE GLASS FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide chemically durable glass fiber having excellent acid, alkali and water resistance and useful as the reinforcing material of a composite material such as FRP or GRC or as a material for use requiring corrosion resistance.

CONSTITUTION: This chemically durable glass fiber has a compsn. contg., by mol, ≥90%, in total, of 46-70% SiO2, 5-18% TiO2, 1-12% ZrO2 (12-25% TiO2+ZrO2), 0-10% MgO, 0-18% CaO, 0-12% SrO, 4-15% BaO, 0-10% ZnO (12-35% MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO), 0-10% Li2O, 1-10% Na2O and 0-10% K2O (2-12% Li2O+Na2O+K2O).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85767

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51) Int.Cl.5 C 0 3 C 3/078 13/02 // C 0 4 B 14/42 C 0 8 J 5/04	識別記号 A	庁内整理番号 6971-4G 6971-4G 2102-4G 7188-4F	FΙ				技術表示	示箇所
			5	審査請求	未請求	請求項	頁の数 2 (全 7	7 頁)
(21)出願番号	特願平4-32386		(71)出願人	日本電気	贰硝子株 5			
(22)出顧日	平成4年(1992)2月	19日	(72)発明者			萬2丁目	17番1号	
(31) 優先権主張番号 (32) 優先日	特願平3-47547 平3(1991)2月19日	4			大津市晴 集式会社F		17番1号 F	日本電
(33)優先権主張国	日本 (JP)	•	(72)発明者	小久保	īΕ		二丁目50番地	
			(74)代理人	弁理士	後藤	羊介	(外2名)	

(54) 【発明の名称】 化学的耐久性ガラス繊維

(57)【要約】

【目的】 耐酸性、耐アルカリ性および耐水性のすべてにおいて優れた特性を有し、FRPやGRC等の複合材料の補強材として、或いは耐蝕性が必要とされる用途の材料として有用な化学的耐久性ガラスを提供する。

【構成】 モル%で、SiO2 46~70、TiO2 5~18、ZrO2 1~12、TiO2 + ZrO2 12~25、MgO 0~10、CaO 0~18、SrO 0~12、BaO 4~15、ZnO 0~10、MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 12~35、Li2 O 0~10、Na2 O 1~10、K2 O 0~10、Li2 O+Na2 O+K2 O 2~12からなり、かつこれらの合量が90%以上の組成からなることを特徴とする化学的耐久性ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%で、SiO₂ 46~70. Ti $5 \sim 1.8$, ZrO: $1 \sim 1.2$, TiO: + Zr12~25, MgO 0~10, CaO 0~1 8, SrO 0~12, BaO 4~15, ZnO 0 ~10, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 1 2~35, Li2 O 0~10, Na2 O 1~10, K2 O 0~10, Li2 O+Na2 O+K2 O 2~ 12からなり、且つ、これらの合量が90%以上の組成 からなることを特徴とする化学的耐久性ガラス繊維。

【請求項2】 モル%で、SiO₂ 50~65, Ti $2 \sim 10$, TiO₂ + Zr 6~18, ZrO₂ $12\sim23$, MgO $0\sim5$, CaO2~13, SrO 2~10, BaO 4~12, ZnO 0~ 5、MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 13~ 30, Li: O 0~5, Na: O3~9. 5, K: O 0~5、Li: O+Na: O+K: O 3~11から なり、且つ、これらの合量が90%以上の組成からなる ことを特徴とする請求項1の化学的耐久性ガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐水性、耐酸性および 耐アルカリ性に優れたガラス繊維に関し、特にFRP (ファイバー強化プラスチック) 用、GRC(ガラス繊 維強化コンクリート) 用、アスペスト代替用、及びパッ テリーセパレータ用等の複合材料の補強材或いは耐蝕性 材料に適した化学的耐久性ガラス繊維に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、上記用途に使用されているガラス 繊維として、FRP用には米国特許2,334,961 30 号に記載のようなSiO2 - B2O3 - Al2 O3 - C aO系のEガラスが用いられており、GRC用には特公 昭49-40126号に記載のようなSiO2 - ZrO z - Naz O系のジルコニア含有ガラスが用いられてい る。

【0003】 Eガラスは、耐水性に優れておりアルカリ 溶出の小さいガラスであるが、酸やアルカリに対して著 しく侵食されるために、セメント中でアルカリによる侵 食をうけるGRC用には使用できない。一方、ジルコニ ア含有ガラスは耐アルカリ性、耐酸性に優れているが、 耐水性が不十分で、且つ、アルカリ溶出量が大きいため に、プラスチックの補強材としての作用をなさずFRP 用には使用できない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】このために、FEP用 にはEガラスが、GRC用にはジルコニア含有ガラスが 専用的に用いられているが、両方の用途に共用されてお らず不経済である。また近年、耐蝕性に優れたFRPが 求められており、それにはより化学的耐久性に優れたガ ラス繊維が必要とされ、一方GRC用にも複合材料の強 50 成分が含有されているので、Na: O等のアルカリ金属

度の向上がより図れる補強材としてのガラス繊維が要求 されているが、従来のガラスはこれ等の要求を満足する ものではない。

2

【0005】また通常、ガラス繊維を得るためには、所 定割合に配合されたガラス原料を溶融して均質なガラス とした後、多数のノズルを底部に形成したブッシングに 溶融ガラスを供給し、ブッシングのノズルからガラスを 引き出すことによって繊維化する方法が採られるが、E ガラスやピルコニア含有ガラスは、繊維化する際の温 10 度、すなわち粘度 1 0 2.5 ポイズに相当する温度(以 下、T, という)が、1250℃以上と高いため、ブッ シングが劣化しやすく、短期間で取り替える必要があ

【0006】本発明は上記の事情に鑑みてなされたもの であり、耐酸性、耐アルカリ性および耐水性の全てにお いて優れた特性を有し、FRPやGRC等の複合材料の 補強材として、或いは耐蝕性が必要とされる用途の材料 として有用であり、しかもT: が1200°以下である ため、ブッシングの劣化が非常に少ない化学的耐久性ガ 20 ラス繊維を提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的 に合致するガラス繊維を種々検討し研究を重ねた結果、 儀の発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明の化学的耐久性ガラス縦 維は、モル%で、SiO₂ 46~70、TiO₂ ~ 1.8 , ZrO₂ $1\sim 1.2$, TiO₂ + ZrO₂ $2\sim25$, MgOO ~10 , CaO $0\sim18$, SrO 0~12, BaO 4~15, ZnO 0~10, M gO+CaO+SrO+BaO+ZnO 12~35. Li₂ O 0~10, Na₂ O 1~10, K₂ O 0 ~10、Li: O+Na: O+K: O 2~12からな り、且つ、これらの合量が90%以上の組成からなるこ とを特徴とする。

【0009】また本発明の化学的耐久性ガラス繊維は、 好ましくは、モル%で、SiO2 50~65%、TiO 6~18, ZrO2 2~10, TiO2 + ZrO 1 2~23, MgO 0~5, CaO 2~13, S rO 2~10, BaO4~12, ZnO0~5, Mg O+CaO+SrO+BaO+ZnO 13~30, L 12 O 0~5, Na2 O 3~9. 5, K2 O 0~ 5、Li2 O+Na2 O+K2 O 3~11からなり、 且つ、これらの合量が90%以上の組成からなることを 特徴とする。

[0010]

【作用】本発明の化学的耐久性ガラス繊維は、酸に強い Si〇:成分とアルカリに強いZr〇:成分およびTi O。成分が必須成分として特定範囲で含有され、且つ、 ガラスの紡糸性に寄与するBaO等の2価金属酸化物の 3

酸化物の存在にもかかわらず、全体として優れた化学的 耐久性を有し、しかも繊維化できるものである。

【0011】次に本発明の化学的耐久性ガラス繊維の各成分について、上記のように限定した理由を説明する。

【0012】SiO2の含有量は、46~70モル%、好ましくは、50~65モル%である。46モル%より少ない場合には耐酸性が低下し、70モル%より多い場合には耐アルカリ性が低下する。

【0013】 TiO_2 の含有量は、 $5\sim18$ モル%、好ましくは、 $6\sim18$ モル%である。5 モル%より少ない 10 場合には、ガラスの耐アルカリ性が低下すると共に、T が高くなり、18 モル%より多い場合には、失透温度 (以下、 T_1 という) が高くなり、 T_2 と T_1 の差 (以下、 ΔT という) が小さくなって紡糸性が悪くなる。

【0014】すなわちT」がT。を超えると、ガラス融液中に失透物が生じ、ノズル付近で糸切れが起こり易くなるため、T」は、T。より低い温度であることを繊維化の条件であり、その差が大きいほど紡糸性が良好となる。

【0015】 $2rO_2$ の含有量は、 $1\sim12$ モル%、好 20 ましくは、 $2\sim10$ モル%である。1モル%より少ない場合には、ガラスの耐アルカリ性が低下し、12モル%より多い場合には、 Δ Tが小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0016】ただし TiO_2 と ZrO_2 の合量は、12 ~25 モル%、好ましくは、12 ~23 モル%に規制する。すなわち両成分が合量で、12 モル%より少ない場合にはガラスの耐アルカリ性が低下し、25 モル%より多い場合には ΔT が小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0017】 MgOの含有量は、 $0\sim10$ モル%、好ま 30 しくは、 $0\sim5$ モル%である。10 モル%より多い場合には、 Δ Tが小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0018】 CaOの含有量は、 $0\sim18$ モル%、好ましくは、 $2\sim13$ モル%である。18 モル%より多い場合には、 Δ Tが小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0019】SrOの含有量は、 $0\sim12$ モル%、好ましくは、 $2\sim10$ モル%である。12モル%より多い場合には、 Δ Tが小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0020】 BaOの含有量は、 $4\sim15$ モル%、好ましくは、 $4\sim12$ モル%である。4 モル%より少ない場 40 合および 15 モル%より多い場合には、 Δ Tが小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0021】ZnOの含有量は、 $0\sim10$ モル%、好ましくは、 $0\sim5$ モル%である。10モル%より多い場合には、 Δ Tが小さくなり、紡糸性が悪くなる。

【0022】ただし、MgO+CaO+BaO+SrO+ZnOが12モル%より少ない場合および35モル%より多い場合にも、 ΔT が小さくなり、紡糸性が悪くな

【0023】Li₂Oの含有量は、 $0\sim10$ モル%、好ましくは、 $0\sim5$ モル%である。10モル%より多い場合には、ガラスの耐水性が低下し、アルカリ浴出量が多くなる。

【0024】 Na2 Oの含有量は、 $1\sim10$ モル%、好ましくは、 $3\sim9$. 5 モル%である。1 モル%より少ない場合には、 Δ Tが小さくなるため、紡糸性が悪くなり、10 モル%より多い場合には、ガラスの耐水性が低下し、アルカリ溶出量が増大する。

【0025】 K₂ Oの含有量は、0~10モル%、好ましくは、0~5モル%である。10モル%より多い場合には、ガラスの耐水性が低下し、アルカリ溶出量が増大する。

【0026】ただしLi 2O+Na 2O+K 2Oが2モル%より少ない場合には、ΔTが小さくなるため、紡糸性が悪くなり、12モル%より多い場合にはガラスの耐水性が低下すると共にアルカリ溶出量が増大する。

【0027】本発明のガラスでは上記した成分が少なくとも90モル%以上を占めるが、他に10モル%以下の範囲内で、MnO、SnO、FeO、Fe2Os、Al2Os、P2Osなどの添加成分を含んでも差し支えない。しかしながら、これら添加成分の合計が10モル%を超えると紡糸性に問題を生じるため好ましくない。さらにB2OsやF2は、製造工程において環境を害するため含有しない方が良い。

[0028]

【実施例】次に本発明の化学的耐久性ガラス繊維を実施 例に基づいて詳細に説明する。

【0029】表1、表2および表3は、本発明の実施例 および比較例の各試料のガラス組成と特性を示すもので ある。比較例としては、従来ガラスであるEガラス及び ジルコニア含有ガラスを挙げた。

0 [0030]

【表1】

6 試料No 実 施 例 5 1 2 3 4 6 7 8 組成 (モル%) SiO2 50.0 48.0 47.6 49.6 65.0 53.0 49.0 50.0 TiO2 13.0 12.5 12.4 12.8 11.1 6.0 12.7 13.0 Z r O 2 7.0 6.7 6.9 6.8 5.3 10.0 7.0 6.8 _ _ _ -_ _ ΜgΟ 5.7 _ CaO 5.7 5.5 15.6 1.2 6.8 5.6 4.5 SrO 5.7 5.8 5.8 2.1 5.7 5.6 4.5 BaO 11.5 7.1 11.0 11.4 8.8 11.5 9.2 10.0 ZnO 7.7 Ligo 2.7 Na₂ O 7.0 8.8 6.7 4.4 7.0 6.8 7.0 6.5 K₂ O 0.8 P2 05 MnO 4.0 4.3 耐水性(%) 0.15 0.10 0.10 0.10 0.05 0.12 0.13 0.11 アルカリ溶出 (mg) 0.03 0.03 0.03 0.02 0.01 0.03 0.08 0.03 耐 餕 性(%) 3.8 3.7 4.0 4.0 0.4 4.5 4.6 4.0 耐アルカリ性 (%) 0.2 0.2 0.2 0.2 0.6 0.2 0.2 0.5 T_p (°C) 1130 1085 1080 1130 1170 1150 1085 1100 T_L (°C) 1080 1040 1040 1080 1000 1040 1050 1100

(4)

【表2】 [0031]

50

45

40

50

170

50

45

50

ΔT (°C)

特開平5-85767

(5)

R

試料No			実	从	<u> </u>	6 1		
組成 (モル%)	9	10	11	12	13	14	15	16
S i O ₂	53.6	62.4	51.2	50.6	53.0	50.0	50.0	58.0
TiO2	12.5	12.2	12.5	12.8	6.0	12.7	13.0	7.0
ZrO ₂	6.8	5.8	8.8	5.9	10.0	5.8	7.0	5.0
MgO	-	-	-	-	_	-	-	-
CaO	5.6	2.7	5.5	5.7	6.8	5.6	4.5	5.7
S r O	5.6	2.1	5.6	5.7	5.7	5.6	4.5	5.8
ВаО	9.1	8.8	7.1	11.4	11.5	9.2	10.0	11.5
ZnO	_		4.5	-	-	_	_	-
LI ₂ O	_	_	-	2.7	-	-	-	-
Na ₂ O	6.8	8.5	6.8	4.4	7.0	6.8	7.0	7.0
K ₂ O	-	-	-	0.8	-	_	-	-
						MnO	P ₂ 0 ₅	
						4.3	4.0	
耐水性(%)	0.07	0.05	0.10	0.10	0.13	0.11	0.12	0.15
アルカリ溶出 (mg)	0.04	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.08	0.05
耐酸性(%)	1.8	0.6	4.0	3.7	4.5	4.6	4.0	0.6
耐アルカリ性 (%)	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
T _p (°C)	1150	1190	1140	1150	1150	1140	1145	1170
τ _L (℃)	1100	1080	1100	1100	1080	1050	1090	1070
ΔT (°C)	50	110	40	50	70	90	55	100

[0032] [表3]

9										
ecteino			実			Ø	ij .	比较例		
和成 (モル%)	17	18	19	20	21	22	23	E ガラス	ジルコニT 含有ガラス	
SiO2	57.5	55.5	52.5	54.0	54.5	52.5	52.5	58.0	87.6	
TIO2	10.0	15.0	18.0	7.0	18.0	14.0	14.0	0.2	1.7	
ZrO2	3.0	3.0	3.0	7.0	6.0	6.0	6.0	_	10.6	
MgO	3.0	_	-	_	-	-	_	1.3	_	
CaO	6.2	6.2	6.2	5.7	7.2	5.7	5.7	24.2	0.6	
SrO	6.3	6.8	8.3	5.8	1.8	5.8	5.8	0.1	_	
ВаО	7.0	7.0	7.0	11.5	5.0	9.0	9.0	-	-	
ZnO	-			-	-	_	ı	– :		
Li ₂ O	-	-	-	-	_	-	1	-	2.7	
Na ₂ O	7.0	7.0	7.0	9.0	7.0	6.0	4.0	0.3	15.1	
K ₂ O	_	-		_		1.0	3.0	0.1	1.7	
								B 2 0 3		
								7.1		
								A12 03		
								8.6		
间水性(%)	0.15	0.12	0.10	0.15	0.10	0.20	0.20	0.4	0.6	
アルカリ済川 (mg)	0.05	0.05	0.05	0.07	0.03	0.03	0.03	0.01	0.3	
耐 酸 性 (96)	0.0	1.1	2.3	1.8	1.8	2.2	2.2	37.0	0.5	
耐アルカリ性 (%)	0.7	0.8	0.8	0.8	0.4	0.8	0.4	8.0	0.8	
T _p (°C)	1151	L145	1140	1140	1150	1140	1150	1275	1870	
T _{I,} (°C)	1024	1.010	1.040	1080	1100	1090	1080	1080	1100	
ΔT (°C)	127	135	100	60	50	50	70	215	270	

【0033】表1、表2および表3に示した各試料は次のようにして作成した。まず表に示す組成になるようにガラス原料を調合し、白金坩堝を用いて1500℃で4時間溶融した。溶融後、融液を鉄板上に流し出し、厚さ5㎜の板状に成形して以下の測定に供するガラス試料を得た。

【0034】耐水性は、板状ガラス試料を粉砕し直径 24097~ $500 \mu m$ の粒度のガラスを比重グラム精秤し、これを純水100 m0の入ったテフロン製容器中に密封してオートクレープに入れ、 $180 \mathbb{C}$ で10時間保持した後の重量減少率を測定した。この重量減少率が小さいほど耐水性が良いことを示しており、以下の特性測定についても同様である。

【0035】耐水性に関連する別の評価方法のアルカリ溶出量については、JIS R3502の方法に基づいて測定した。

【0036】耐酸性は上記耐水性測定の時と同様の粉砕 50 例のジルコニア含有ガラスに比べて耐水性に優れ、アル

ガラス粒を比重グラム精秤し、これらを10%のHCl 液100ml中に浸漬し、80℃、96時間の条件で振と うした後、その重量減少率を測定した。

【0037】耐アルカリ性は上記耐水性及び耐酸性の測定の時と同様の粉砕ガラス粒を比重グラム精秤後、10%のNaOH水溶液100回中に浸漬し、80℃、16時間の条件で振とうした後、その重量減少率を測定した。

【0038】 T_F は、先記したように粘度 $10^{2.5}$ ポイズに相当する温度であり、白金球引き上げ法によって測定し、 T_L は、ガラス試料の一部を $297\sim500\,\mu\text{m}$ の粉末にしてから、白金ポートに入れ、温度勾配を有する電気炉に 16 時間保持した後、放冷し、顕微鏡で失透出現位置を観察することによって測定した。

【0039】表1から、本発明のガラスは、比較例のE ガラスに比べて耐酸性と耐アルカリ性に優れ、また比較 例のジルコニア会有ガラスに比べて耐水性に優れ、アル

特開平5-85767

11

カリ溶出量が少なく、従って本発明のガラスは、耐水 性、耐酸性および耐アルカリ性について総じて良好な特 性を兼ね備えたものであることが認められる。

【0040】また本発明のガラスは、比較例のガラスと 同様、TøがTLより高く、また△Tが40℃以上であ るため、繊維化が可能であり、しかも比較例のガラスに 比べてT。が低いため、ブッシングの劣化が少ないこと が理解できる。

【0041】尚、各ガラス試料を粉砕し、白金プッシン し、ノズル温度を102.5 ポイズ温度に設定しておい て、プッシング底部のノズルから引き出すことによっ

12

て、繊維化が可能であるか否かを試験したところ、いず れも繊維化が可能であった。

[0042]

【発明の効果】以上のように本発明のガラス繊維は、耐 水性、耐酸性および耐アルカリ性に優れており、各種の 複合材料の補強材として広く用いることができ、また耐 蝕性が要求される用途にその使用範囲を拡大できる効果 がある。

【0043】さらに本発明のガラス繊維は、Eガラスや グに入れ、白金ブッシングに直接通電してガラスを溶融 10 ジルコニア含有ガラスに比べてTr が低いため、ブッシ ングの劣化が少なく、取り替え期間を長くすることが可 能となる。